

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-10484

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>  
B 41 M 5/00

識別記号

庁内整理番号  
6771-2H

⑯ 公開 昭和61年(1986)1月17日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

⑰ 発明の名称 二成分の陽イオン記録表面を有するインキ噴射記録シート

⑱ 特 願 昭60-96557

⑲ 出 願 昭60(1985)5月7日

優先権主張 ⑳ 1984年5月7日㉑ 米国(US)㉒ 607890

㉓ 発 明 者 マイケル・ジェイ・コ アメリカ合衆国オハイオ州43103、アッシュビル、イー  
ーション スト・ストリート123

㉔ 発 明 者 ラリー・オー・ヒル アメリカ合衆国オハイオ州45628、フランクフォート、ウ  
ェストフォール・ロード7310

㉕ 発 明 者 ロンダ・ジー・ジャス アメリカ合衆国オハイオ州45690、ウェイヴァーリイ、エ  
テイス リザベス・レイン308

㉖ 出 願 人 ザ・ミード・コーポレ アメリカ合衆国オハイオ州45463、デイトン、コートハウ  
ーション ス・プラザ・ノースイースト、ミード・ワールド・ヘッド  
クォーターズ(番地なし)

㉗ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外5名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. [ 発明の名称 ]

二成分の陽イオン記録表面を有するインキ噴  
射記録シート

2. [ 特許請求の範囲 ]

1. 陽イオンポリマーおよび水溶性多価金属の  
塩を含有する記録表面を有する支持体からなり、  
前記ポリマーは陰イオン色素とイオンの相互作用  
しかつそれを不溶化させる陽イオン基をもつ表  
面を提供することを特徴とするインキ噴射記録に  
おいて有用な記録シート。

2. 陽イオンポリマーは水溶性である特許請求  
の範囲第1項記載の記録シート。

3. 前記ポリマーは陽イオンポリアミンである  
特許請求の範囲第2項記載の記録シート。

4. 前記ポリアミンは1.5重量%を超える窒素  
含量を有する特許請求の範囲第3項記載の記録シ  
ート。

5. 前記陽イオンポリマーを形成するポリマー  
単位の少なくとも10モル%は陽イオンモノマー

から誘導されている特許請求の範囲第2項記載の  
記録シート。

6. 前記多価金属塩は  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、  
 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  から成る群より選択さ  
れる陽イオンの塩である特許請求の範囲第3項記  
載の記録シート。

7. 前記塩は2.0より大きいpKaを有する酸の  
塩である特許請求の範囲第6項記載の記録シート。

8. 前記塩は3.0より大きいpKaを有する酸の  
塩である特許請求の範囲第6項記載の記録シート。

9. 前記塩は前記陽イオンポリマーの100重  
量部当り性炭25~200重量部の量で前記表面  
中に存在する特許請求の範囲第1項記載の記録シ  
ート。

10. 前記塩および前記陽イオンポリマーは性炭  
0.1~15g/gの結合量で前記表面中に存在す  
る特許請求の範囲第1項記載の記録シート。

11. 前記支持体は紙、合成紙およびプラスチック  
フィルムから成る群より選択される特許請求の  
範囲第1項記載の記録シート。

12. 前記支持体は紙である特許請求の範囲第1項記載の記録シート。

13. 前記記録表面は形成された紙のシートを前記塩および前記ポリマーの水溶液と接触させることにより形成される特許請求の範囲第12項記載の記録シート。

14. 前記記録表面は前記紙の表面の上に構えたる被膜からなる特許請求の範囲第12項記載の記録シート。

15. 前記被膜は水浸透性または水膨潤性の結合剤をさらに含む特許請求の範囲第14項記載の記録シート。

16. 前記被膜は白色充填剤をさらに含む特許請求の範囲第15項記載の記録シート。

17. 前記溶液をサイズプレスにおいて前記紙へ適用する特許請求の範囲第13項記載の記録シート。

18. 前記表面は水性インキにより前記表面の湿度を増加する界面活性剤をさらに含む特許請求の範囲第1項記載の記録シート。

(3)

ンである特許請求の範囲第24項記載の方法。

26. 前記多価金属塩は  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  から成る群より選択される陽イオンの塩である特許請求の範囲第25項記載の方法。

27. 前記塩は2.0より大きいpKaを有する酸の塩である特許請求の範囲第26項記載の方法。

28. 前記塩は酢酸塩、ギ酸塩、クロロハイドレート、マロン酸塩またはコハク酸塩である特許請求の範囲第27項記載の方法。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は、インキ噴射における使用に適する記録シートに関する。

インキ噴射記録方法は、高速電子印刷のための最も重要な技術として出現した。それらの出現で、特定の記録性質を有する特別の紙が必要となつてきた。

インキ噴射記録における基本的画像形成技術は、インキ源へ接続された1または2以上のインキ噴射アセンブリーの使用を含む。各インキ噴射は、

19. 前記表面は高い吸収性の顔料をさらに含む特許請求の範囲第1項記載の記録シート。

20. 前記支持体は低サイズ紙である特許請求の範囲第12項記載の記録シート。

21. 前記塩は酢酸塩、ギ酸塩、クロロハイドレート、マロン酸塩またはコハク酸塩である特許請求の範囲第8項記載の記録シート。

22. 前記塩はジルコニウム塩である特許請求の範囲第1項記載の記録シート。

23. インキ滴の流れを支持体の表面上へ噴射することからなるインキ噴射記録方法において、前記支持体はその主要表面の少なくとも1つの上に記録表面を有し、前記記録表面は水溶性多価金属の塩および陽イオンポリマーを含み、前記ポリマーは陰イオン色素とイオンのに相互作用しかつそれを不溶化させる陽イオン基をもつ表面を提供することを特徴とするインキ噴射記録方法。

24. 前記陽イオンポリマーは水溶性である特許請求の範囲第23項記載の方法。

25. 前記陽イオンポリマーは陽イオンポリアミ

(4)

要求に応じて連続の流れとしてあるいは個々の滴としてインキの均一な流れを電気抵抗、圧電または同様な手段により電磁的に生かされる小さいオリフィスを含む。滴は動くウェブの表面上へ向けられ、そして印刷された文字を形成するように制御される。

インキ噴射記録法において得られる記録の品質は、噴射の操作およびインキの性質および記録紙に高度に依存する。インキは圧力下に安定なインキ滴を形成できなくてはならず、そしてインキ噴射オリフィスから容易に出なくてはならない。水溶性色素および噴射アセンブリー中のインキの乾燥を防止するための保湿剤を含有する水性インキは、とくに望ましいことがわかった。しかしながら、記録シートによるこれらのインキの吸収は、記録シートの表面上のとくに2種以上のインキ滴が重なる多色の区域において、多少問題を有した。

すぐれた画像の品質を得るために、記録シートはインキを急速に吸収すると同時にシート表面上のインキ色素を不溶化しなくてはならない。前者

(5)

(6)

の性質は裏移り (set-off) (すなわち、インキの紙からシート収扱いローラーなどへの転写) の傾向を減少し、これに対し後者の性質は高い光学濃度を有する画像が得られることを確実にする。不都合なことには、高い吸収性を有する紙はインキを紙中に深く引き、その結果、紙表面上に形成される画像の光学濃度は減少する。また、それらはフエザリング、劣つたヘリの鮮鋭度および透き通しに悩まされる。吸収性が低い紙、例えば高度にサイジングされた紙はインキを紙表面に保持することによりすぐれた光学濃度を提供するが、インキのビヒクルが急速に吸収されないため、裏移りの高い傾向をする。

完全なインキ噴射記録シートは、マジックフィルムをもつ吸収紙として記載された。吸収紙はインキビヒクルを急速に吸収し、一方磁気フィルムは光の吸収および反射の性質が最大であるシートの表面に着色剤が保持されることを確実にする。着色剤が紙のウェブの中に深く運ばれる場合、その吸収力を減少し、ウェブの繊維はインキを横方

(7)

米国特許第 4,371,581 号 (スギヤマら) は、水堅牢性を改良するために水溶性色素を用いるインキ噴射記録において使用するよう提案された、イオンポリマーラテックスを含有する記録シートに記載している。好ましい陽イオンポリマーは水不溶性であり、そして第三アミノ基または第四アンモニウム基を含有するモノマーと共重合可能なエチレン系不飽和化合物のコポリマーである。不溶性ポリマーはラテックスとして記録シートの 1 つの表面へ適用され、そして強い媒染力をもつスルホ基を含有する水溶性色素と相互作用する。

米国特許第 4,381,185 号 (スワンソンら) は、紙が陽イオン基を含有する水溶性ポリマー色素を用いる印刷法を開示している。陽イオン基は有機添加剤、例えば、陽イオンポリアミンまたは無機添加剤、例えば、塩化カルシウム、酢酸バリウムまたは硝酸アンモニウムの添加により紙中に導入される。

前述のような新型品のインキ噴射記録紙を用いて得られる画像の品質を改良するための先行の努

(9)

向に運び、そして劣つた画像の鮮鋭度および透き通しが生ずる。P. A. マクマヌスら (Mc Manus et al.), "インキ噴射を用いるカラー画像形成のための紙の要件 (Paper Requirements for Color Imaging with Ink Jets)", タピ (TAPPI), Vol. 66, 巻 7, July, 81-85 ページ参照。

インキ噴射記録シートの開発に向けられた努力のいくつかは、紙の基本重量、見掛け密度および充填剤含量を調節して吸収性質を変更した (特公昭 52-74340 号、ジュージョー・ペーパー・マニュファクチャリング・カンパニー参照)。他の努力において、ある種の陽イオンサイズ剤、例えば、陽イオン化石油樹脂を紙にサイズプレス (size press) において加えて、より望ましいインキ吸収特性を達成した (特公昭 56-109783 号、ミツビシ・ペーパー・ミルズ・リミテッド参照)。なお、他の努力において、記録シートの表面上にある種の色素媒染剤を含有する色素吸収層が提供された。

(8)

力は、高い吸収性と画像の品質との間の対立を満足に解決しなかつた。とくに、インキ色素の急速な不溶性化、水堅牢性およびフエザリングの減少を達成する分野において改良がなお必要である。

#### 発明の要約

本発明の主な目的は、高い濃度およびすぐれた水堅牢性を有する急速硬化性 (setting) 非オフセット性 (non-offsetting) 画像を与えることができるインキ噴射記録シートを提供することである。

本発明の 1 つの実施態様によれば、水溶性多価金属の塩および陽イオンポリマーを含む記録表面を有する支持体からなり、前記ポリマーは陰イオン色素とイオンの相互作用しかつそれを不溶化するために有効である陽イオン基を含有する記録シートが提供される。記録表面は、前記塩およびポリマーの水溶液を吸収性シート材料、例えば、紙の表面に適用することにより、あるいはポリマーおよび塩の組み合わせ単独あるいはそれと水膨潤性であることができる結合剤および紙または

10

プラスチックフィルムのような支持体の表面との組み合わせを含有する被膜を適用することによって形成することができる。

本発明のインキ噴射記録紙は、多価金属塩または陽イオンポリマーを記録表面中に単独で使用したとき得られない記録性質を提供する。結局、タイプの固化した像に一層密接に類似するより高い品質の像が得られる。

記録表面中に陽イオンポリマー単独を用いる欠点の1つは、ポリマーが色素を不溶化することができる前に、インキは表面を湿潤化しなくてはならないということである。それ以上の欠点は、ポリマーが湿潤遅延剤を有することがあり、こうしてインキ滴が記録シートに急速に吸収されるのを防止する傾向があるということである。結局、陽イオンポリマーのみを含有する記録表面は裏移りの強い傾向を有する。色素は記録シートの表面上の溶液中に、印刷機内の紙取扱い手段により不鮮明となるのに十分に長くとどまる。印刷後、これらのシートは印刷機から移送されうる前に乾燥さ

(1)

すぐれず、そしてフエザリングが起る傾向がある。これは色素-塩複合体が記録シートへ良好に接着しないからである。陽イオンポリマーは、本発明において、支持体と色素との間にポリマーの架橋の網状組織を形成することにより、このような接着を供給し、この網状組織は水堅牢性を改良しかつフエザリングを減少する傾向がある。こうして、物質を賢明に選択して塩およびポリマーを選択することにより、「マジックフィルムをもつ吸収紙」に一層類似する記録シートが得られ、そして改良された濃度、水堅牢性および鮮鋭度が達成される。

記録表面中の水溶性塩と陽イオン性ポリマーとを組み合わせ得られる他の利点は、この組み合わせが特定の記録インキについて紙の記録性質を調節して画像の品質を最適化することを可能とする。とくに、商業的に入手可能な記録インキのあるものは他のものよりも不溶化困難である。ある場合において、色素は塩と陽イオンポリマーの1つの組み合わせを用いて急速に不溶化すること

(13)

せなくてはならず、あるいは他の手段を応用して画像がそれ以上の処理時によごれないことを確実にしなくてはならない。これは印刷を遅延させかつ制限する。

本発明によれば、水溶性多価金属塩を陽イオン性ポリマーと組み合わせ記録表面中に使用する。塩の添加の結果として、インキ中に含有される色素はより急速に固化（不溶化）し、同時に裏移りの傾向は実質的に少なくなる。塩は紙の表面に衝突するインキ滴中に急速に溶解し、それゆえ滴は色素が不溶化されうる前に表面を完全に湿潤させる必要はないと信じられる。こうして、塩は記録表面への固化を急速にする。本発明の記録シートは、乾燥時にカールを示す程度が少ないことがまたわかった。ことに大量のインキが比較的大きい区域にわたって適用されたとき、非常にしばしば、未処理記録シートはカールまたは座屈し、これは記録シートの品質を減ずる。

塩を記録表面上で単独で使用するとき、急速固化を達成することができるが、画像の水堅牢性は

(12)

ができないが、他の組み合わせ、例えば、より高い原子価の塩を含有する組み合わせを使用することにより、これらの色素を効果的に不溶化することができる。こうして、塩およびポリマーの組み合わせは、製品の記録性質を細かく調節して記録品質を改良する手段を提供する。

本発明のより好ましい実施態様によれば、陽イオンポリマーはポリマーの陽イオンアミン、例えば、窒素含量が3.0より多い第四アミンまたはプロトン化容易な第三アミンであり、そして多価金属塩は  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  から成る群より選択される陽イオンと、2.0より大きい  $\text{pK}_a$  値を有する酸の陽イオンとの塩である。

#### 発明の詳細な説明

本発明において使用する陽イオンポリマーは、記録表面中において、色素を不溶化するために有効な陽イオン基を含有するということを特徴とする。これらの陽イオン基は、陰イオン色素と交換しかつ色素をインキ溶液から沈殿させる反対イオンを有する。

(14)

本発明において使用する陽イオンポリマーは、一般に、紙工業においてサイズ剤として普通に使用されているポリマー中に見出されるよりも高い程度の陽イオン官能性を有する。サイズ剤中の陽イオン官能性は、紙中の陰イオン官能性の量にほぼ等しいかあるいはそれより低く、そしてサイズ剤を紙に結合して紙にある程度の疎水性を付与する。それ自体、紙中において、慣用のサイズ剤は色素の不溶化に有効な陽イオン基をもたない。

紙工業において、保持助剤として使用されるある種の陽イオンポリマーは、より高い陽イオン特性を有し、そしてシート形成後それを紙に加える場合、本発明の記録表面中に使用できる。しかしながら、同一ポリマーを保持助剤として加えるとき、それは製紙プロセスの湿潤末端において加えられ、そして陰イオンと交換しない反対イオンを取り上げる。それゆえ、これらのポリマーを保持助剤として使用する従来の紙において、これらのポリマーは色素の不溶化に有効な陽イオン基を含有しない。

09

100モル%までが陽イオン性であるポリマーは好ましい。

本発明において有用である陽イオンポリマーは決定するために、あるスクリーニング試験を使用することもできる。この試験は、ダイレクト・ブラック(Direct Black) 19色素(dye)の3%溶液を凝集することができる。前もって決定した濃度のポリマーを含有する溶液の能力に基づく。この試験に従い、1%の陽イオンポリマーおよび20%の脱イオン水を含有する溶液を調製し、そして97.0%の脱イオン水中に3.0%のダイレクト・ブラック19を溶解して調製した水溶液の1滴をそれに加える。試験溶液を通過したとき、溶解した色素を本質的に含有しない透明な水溶液が得られるように、色素を凝集するポリマーは、本発明において有用である。色素を他よりも急速に凝集させかつ凝集から色素を再溶解させる傾向がもつとも少ないポリマーは好ましい。

陽イオンポリマーの有用なクラスは、電子写真、電気記録(electrograph)または静電複写にお

本発明の好ましい実施態様によれば、ポリマーのアミン、例えば、第四アミンあるいは酸性条件下に第四アミンに転化されるアミンのポリマーである。これらのポリマーの陽イオン特性は、これらのポリマー中に存在する窒素が陽イオン第四アンモニウム基の形であるので、窒素濃度として表わすことができる。こうして、本発明において使用するポリマーの陽イオンアミンは、約0.1重量%を超え、好ましくは1.5重量%を超え、なおより好ましくは3.0重量%を超える窒素含量を有するとして特徴づけられる。

本発明において使用する陽イオンポリマーの多くは、商業的に入手可能な材料であり、それらの組成は出願人によつて知られていない。しかしながら、一般に、ポリマーを形成する陽イオンモノマー単位の少なくとも約3モル%が陽イオンモノマーから誘導されるポリマーは、本発明の記録表面中に使用するとき、色素の不溶化に有効である陽イオン基を有するであろうと、言うことができる。モノマー単位の少なくとも約10モル%かつ

08

いて普通に使用されている、いわゆる導電性ポリマーである。このようなポリマーの例は、米国特許第3,011,918号、同第3,544,318号、同第4,148,639号、同第4,171,417号、同第4,316,943号および同第3,813,264号に記載されている。これらのポリマーは高い百分率の陽イオン基、例えば、第三アミノおよび第四アンモニウム陽イオン基の存在により特徴づけられる。代表的ポリマーは、次の陽イオンモノマーのホモポリマーまたはコポリマーである：塩化第四ジアリルジアルキルアンモニウム、例えば、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、塩化N-アルキルアンモニウム、塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム、塩化メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウム、塩化2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム、メト硫酸メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウム、塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウムおよび第四級化4-ビニルピリジン。

07

06

本発明において有用な商業的に入手可能な陽イオンポリマーの代表的な例は、次の通りである：ワルコフィックス (Warcofix) 808 (サン・ケミカル・コーポレーションから入手可能なグアニジン・ホルムアルデヒドポリマー)、カルゴン (Calgon) 261LV およびカルゴン7091 R.V. (カルゴン・コーポレーションから入手可能なポリジメチルジアリアンモニウムクロライド)、ナルコ (Nalco) 8674 (ナルコ・コーポレーションから入手可能な陽イオンポリアミン)、およびキャット・フロク (CAT Flocc) C (カルゴン・コーポレーションから入手可能な陽イオンホモポリマー)。

水溶性陽イオンポリマーおよび陽イオンラテックスの両者を本発明において使用することができる。水溶性ポリマー (すなわち、23℃において20g/100mlより大きい量で水中に溶けることができるポリマー) は、水溶液として適用することができるかつ本発明における使用に好ましい。なぜなら、それらは紙のシートの多孔質網状組織

(19)

い量で水中に溶解することができる。最も入手容易なコストの有効な塩は  $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zr^{4+}$  および  $Ba^{2+}$  の塩である。紙を着色する傾向のある塩、例えば、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  および  $Cu^{2+}$  は、機能的であるが、制限した量で使用するべきであるか、あるいはまったく使用すべきではない。好ましくは、塩は前述の多価陽イオンの1種と弱酸の陰イオン、例えば、2.0より大きく、より好ましくは3.0より大きいpKa値を有する酸の陰イオンとの塩である。みょうばんのような強酸の陰イオンの塩はインキ噴射色素を不溶化することができるが、劣化を促進する高い酸性を紙に付与するので、一般に望ましくない。こうして、塩化物、硫酸塩、塩素酸塩および硝酸塩は有用であるが、好ましい塩は酢酸塩、ギ酸塩、クロロハイドレート、マロン酸塩、コハク酸塩、および他の弱い有機酸の塩である。

本発明において有用な塩の特定の例は、みょうばん、ギ酸カルシウム、およびアルミニウムクロロハイドレートである。また、ある種のジルコニ

(21)

を溶解しないでかつインキの吸収を妨害しないで、紙繊維の表面へ均一に適用できるからである。陽イオンラテックスの使用は、紙または支持体の表面を被覆組成物で上塗りすることにより記録表面が形成される実施態様に、限定されることが好ましい。ラテックス中に存在陽イオンポリマーは水不溶性顔料またはビーズであり、紙の表面に衝突するインキ滴がラテックスビーズに衝突することを確実にするために十分に高い塗布量で適用されるとき、紙支持体の吸収性を実質的に減少させることができる。これらのラテックスを少量で使用するとき、インキ滴はポリマーのビーズ間において記録シートに衝突することができるが、適切に吸収されることができない。また、ラテックスは、塩の添加により不安定化されうるので、不利である。

本発明において使用する多価金属の塩は、元素の周期表の第II族、第III族または遷移金属からの多価陽イオンの水溶性塩である。典型的には、これらの塩は23℃において5g/100mlより多

(22)

う塩、例えば、オキシ塩化ジルコニウムおよびジルコニウムヒドロキシクロライドも有用であると信じられる。

塩は、陽イオンポリマーの100重量部につき、約10~1,000重量部、より好ましくは25~200重量部、なおより好ましくは75~125重量部の量で使用する。塩およびポリマーは支持体へ色素を効果的に不溶化する量で適用することができる。典型的には、この量はほぼ0.1~1.5g/ml (乾燥重量) 範囲である。

本発明の記録シートは、紙、合成紙、またはプラスチックフィルム of 支持体から形成できる。記録表面は、多孔質である支持体を陽イオン成分の水溶液で噴霧または浸漬することによつて、あるいは被覆組成物を調製し、そして被覆された製品またはトラスペアレンシー (transparency) を形成することによつて適用できる。本発明の1つの実施態様は、陽イオンポリマーまたは塩を一方または双方の面に吸着して有する低サイズ (low size) 紙またはボンド (bond) 紙である。本発

(23)

明の第2実施態様は、水膨潤性または水浸透性被膜、例えば、陽イオンポリマーおよび塩を含むゼラチン-バリタ被膜を包含する組成物で被覆された紙である。本発明のなお他の実施態様は、陽イオンポリマーおよび塩および必要に応じて浸透性結合剤を含有する被膜を有するプラスチックフィルムである。

一般に、本発明において使用できる紙の型について制限は存在しない。ほとんどの応用において、12〜30ポンド/1300平方フィートの範囲の基本重量、0.3〜1.2の範囲の見掛け密度および0〜40%の充填剤含量を有する紙は有用である。無サイズ紙(waterleaf)、低サイズ(ブリストウ(Bristow)  $Ka = 77 \text{ ml/M}^2 \cdot \text{Sec}^{1/2}$ )の紙およびボンド紙は有用である。無サイズ紙および低サイズのボンド紙は多くの用途に好ましい。本発明において使用する紙は実質的にいかなる商業的に入手可能なパルプからも形成することができるが、非常に均一な吸収特性を有する紙を与えるパルプは好ましい。

23

い、紙支持体に被膜を適用することによつて、製造することができる。このような慣用の被膜は、典型的には、白色顔料、例えば、粘土(例えば、ベントナイト)、ケイ藻土、バリタ、および/または炭酸カルシウム; 結合剤、例えば、ゼラチン、エーテル化でんぷん、またはポリビニルアルコールを含む。米国特許第4425405号(ムラカミ)は、白色充填剤およびポリビニルピロリドンを含む被覆組成物を記載している。被覆されたインキ噴射紙の他の例は、数湿性ポリマー、陽イオン性樹脂および塩の混合物で被覆された紙である。本発明において有用な吸湿性ポリマーは特開昭57-173194号に記載されており、そしてメタクリル酸でんぷんポリマーのようなポリマーを包含する。好ましくは、塩および陽イオン性ポリマーはこれらの組成物にその100部につき約0.1〜30部の量で加えられる。

本発明のそれ以上の実施態様において、被覆された紙製品は塩およびポリマーの水溶液を紙シート的一方または双方の側に前述のように(例えば、

記録紙は、陽イオンポリマーおよび塩を製紙プロセスにおいてシートの形成後、すなわち、シートがそれ自体の重量を支持することができる後、紙の一方または双方の表面に適用することによつて、最も便利にかつ経済的に製造される。塩およびポリマーをサイズプレス内のシートに加えることが最も便利であるが、紙が脱水されあるいは長網を去つた後、例えば、製紙プロセスが本質的に完結した後、のりずれの時にも加えることができる。塩およびポリマーは製紙プロセスの湿潤末端(wet end)において紙へ加えることはできない。なぜなら、ポリマーは保持助剤として作用し、そしてその陽イオン基はパルプ仕上げ剤中の微細物および繊維と反応し、その後色素を不溶化することができないからである。サイズプレスにおける使用に好ましい溶液は、約1〜30重量%の樹脂および約1〜30重量%の塩を含有する。

被覆された紙製品は、水溶性多価金属塩および陽イオンポリマーまたはラテックスを普通の紙被覆組成物中に混入し、そして慣用の被覆技術に従

24

サイズプレスにおいて)適用し、そしてこのシートを水性結合剤/白色充填剤被覆組成物をその上に被覆することによつて形成できる。後者の被膜を適用すると、ポリマーおよび塩は紙シートからこの被膜の中へ移動し、ここでそれらはそれらの所望のインキ噴射特性を付与する。

合成パルプ紙は、合成パルプおよび木材パルプから構成されたものおよび合成パルプ単独から構成されたものを包含する。典型的な合成パルプは、ビニルモノマー、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、酢酸ビニル、アクリルエステル、ポリアミドおよびポリエステルホモポリマーおよびコポリマーである。ポリエチレンの合成パルプは好ましい。完全に合成の紙を使用するとき、紙をコロナ放電処理するか、あるいは水膨潤性フィルム形成結合剤またはカップリング剤を記録表面組成物に加えて表面を支持体に結合することによつて、ポリマーを処理してポリマーおよび塩の付着性を増大させることが望ましい。

本発明の1つの実施態様に従い、インキ噴射記

25

26

録シートは透明なプラスチック支持体上に形成されている。支持体の選択はとくに臨界的ではないが、熱可塑性プラスチックフィルムが一般にこの目的に使用される。有用な熱可塑性プラスチックフィルムの代表例は、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンおよび酢酸セルロースを包含する。

本発明の記録表面は、合成紙またはプラスチックフィルムに、慣用の被覆技術を用いて適用することができる。この場合において、水膨潤性であることができる結合剤を被覆組成物中に含めることが望ましいことがある。代表的な水膨潤性結合剤は、エーテル化でんぷん、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート)、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ(ビニルピロリ

(27)

ド・ブラック36(CI 27275)およびアシッド・ブルー・ブラック10B(CI 20470)、アシッド・ブルー193(CI 15707)、アシッド・ブルー194(CI 17941)、アシッド・ブルー249(CI 74220)；および直接色素、例えば、ダイレクト・ブラック74、ダイレクト・ブラック103、ダイレクト・ブラックQW、カバミン・ブラックE8A、ディープ・ブラックXA(CI ダイレクト・ブラック154)、ブラックG(CI 35255)、フタロシアニン・ブルー(CI 74180)、ダイレクト・ブルー78、ダイレクト・ブルー239、ダイレクト・ブルー120、ダイレクト・ブルー110、ダイレクト・ブルー19、ダイレクト・スカーレット4B8(CI 29160)。前述のCI番号は、カラー・インデックス(Color Index)、第3版、ザ・ソサイアティ・オブ・ダイヤーズ・アンド・カラーリスト(the Society of Dyers and Colorists)、パッドフォード・ヨークシャイヤー(1971)

(28)

ドン)、ポリ(エチレンオキシド)などである。通常、結合剤は陽イオン性ポリマーおよび塩の100重量部につき約1~2000重量部の量で使用される。少量の顔料を被膜に加えることにより、合成のフィルムおよび紙の液体吸収能力を増大できることが考えられる。トランスベアレンシーの場合において、顔料の量は支持体を実質的に不透明としない程度に十分に低くなくてはならない。

本発明のインキ噴射シートは、水溶性陽イオン色素を支持体の表面へイオン結合することによつて作用する。水溶性酸性色素および直接的色素は、本発明において有用である。このような色素はこの分野においてよく知られており、そして商業的に入手できる。有用な色素の代表例は、次のものを包含する：タートラジン(CI 19140)、キノリン・イエロー(CI 47005)、エオシン(CI 45380)、エリスロシン(CI 45430)、ブリリアント・シアニン6B(CI 42660)、アシッドブラック1(CI 20470)、アシ

(29)

中の識別番号である。

本発明に関連して使用する水性噴射印刷インキは、慣用法において、種々の添加剤、例えば、保湿剤、可溶化剤、表面活性剤などを用いて配合することができる。

インキ組成物は、本発明の記録シートを用いて達成された記録性質に影響を及ぼすであろう。前に示したように、ある種の色素は他のものよりも不溶化が困難であろう。ある場合において、例えば、不溶化を増大するために、カルシウム塩の代わりに三価の塩を使用することが望ましいであろう。水吸収性を増大するために、記録表面中にあるいは基本紙中に高い吸収性の顔料を混入することが望ましいであろう。このような顔料の例は、炭酸カルシウム、粘土、クイ酸アルミニウム、尿素ホルムアルデヒド充填剤などである。これらの顔料は塩およびポリマーの溶液にサイズプレスにおいて加えることができ、あるいは被覆組成物中に混入することができる。

記録表面中に陽イオンまたは非イオンの界面活

(30)



性剤を含めることにより、インキが表面を湿潤化する速度を増加することができ、これにより固化および吸収の速さを増大することができる。

本発明を次の実施例を参照しながらさらに説明する。特記しないかぎり、すべての部、百分率および量は重量による。商業的製品は製造会社から入手した形態で使用した。

後述する試験手順を用いて、実施例中に記載する試験シートを比較しかつ評価した。

**噴霧試験機：**噴霧試験機を使用して、均一な量のインキを試験シートへ適用した。この試験機は自動空気噴霧化ノズル〔1/8 J J A U J - 14型、E. J. プファツフ・カンパニー (Pfaff Co.)〕を用いる。このノズルは加圧インキ源へ0.64 cm (0.25 インチ) のプレクシガラス管により接続されており、そして二重ピンチベルトシステムより上に調節可能に取付けられている。ベルトシステムは紙の移送装置として機能しかつ試験シートを動かす。シートはこの移送装置に沿って動かされ、この時インキは空気噴霧化ノズルを電気的に

かつ空気にコントロールすることにより供給される。移送速度、噴霧化空気圧力、液体圧力および紙より上の噴霧ノズルの高さを調節することにより、インキの適用割合を3~30 g/m<sup>2</sup>の範囲で変化させることができる。特記しないかぎり、試験機はベスルトシステムを20.3 cm (8 インチ) /秒で走行させ、液体圧力を0.42 kg/cm<sup>2</sup>・g (6 psig) および空気圧力を2.11 kg/cm<sup>2</sup>・g (30 psig) に設定することにより作動させ、このようにして12 g/m<sup>2</sup>のインキを試験シートへ適用し、そしてインキでおおわれる区域を約6.35 cm × 13.97 cm (2.5 インチ × 5.5 インチ) とする。

**オフセット：**オフセットは、記録プロセスの間に紙が取扱われるとき、インキが裏移りする傾向を測定し、そしてオフセットが観測されなくなるまでの時間の量(秒)で表わされる。オフセットは、噴霧化ノズルの下流の紙の通路中に幅2.54 cm (1 インチ) および直径2.54 (1 インチ) のゴム製オフセット車を配置し、そして454 g (1

(33)

ポンド)の圧力を車に加えることによつて測定される。紙はその通路に沿つて移動するとき、車の下を通る。インキがオフセットするとき、オフセット車はシートを横切つてトラックを残す。紙通路中の車の位置を調節しかつ必要に応じて紙を前もつて決定した時間の間停止させることにより、オフセットがなくなるまでの時間を決定できる。一般に、オフセットがなくなるまでの時間は短かいことが好ましい。

**光学濃度：**噴霧試験機を使用して、1枚の紙の長網またはフェルトの網に12 g/m<sup>2</sup>のインキ層を適用する。噴霧された画像を乾燥させ、そして画像の濃度(光学濃度)はマクベス(MacBeth) 512 デンシトメーターを用いてインキ適用区域において不規則に10の読みを取ることによつて測定する。読みを平均し、そして得られる数値を試験シートのその側についての画像濃度として記録する。

**フエザリング(feathering)：**エスターブルック(Esterbrook) 2668 先端を備える万年筆を、

(33)

(34)

ブストウ(Bristow) ヘッドボックスが常態で紙に接触するところから10.16 cm (4 インチ) (時計回り)において、ブリストウ車の接線に対して55°の角度でブリストウ試験機に取付ける。ヘッドボックスのアセンブリーはこの試験機に使用しない。万年筆を紙表面上において浮動させ、こうして、万年筆の重量の10.2 gは紙とのその接触圧力を規制する。2.54 × 27.94 cm (1 × 11 インチ) グレン長さの紙の標本をブリストウ試験機の車へ取付け、そして直線速度を0.606 cm/秒に調節する。紙は万年筆の下を通るとき、線が標本の長さで引かれる。直線を引かれた代表的な5.08 cm (2 インチ)を選択し、そして2.54 × 7.62 cm (1 × 3 インチ)のガラスの顕微鏡スライドに取付ける。クワンチメット・イメージ・アナライザー(Quantimet Image Analyzer)を使用して万年筆により作られる軌跡線の実際の周囲を測定する。10 mm以上の長さを検査し、そして軌跡線の周囲の増加率を決定する。

**透き通し：**透き通しは紙の印刷されたシートを

(34)

通るインキの浸透量の測定である。それは12g/m<sup>2</sup>の印刷シートの裏側をマクベス512デンストメーターで読むことにより評価される。

**水堅牢性：**試験シートを噴霧機により12g/m<sup>2</sup>のインキで噴霧する。噴霧した標本を半分に切る。一方の半分を光学濃度の測定のために横に置き、他方の半分を脱イオン水のコンブの中に入れる。インキ適用と配置との間の時間間隔は、1分である。インキを適用した試料を1分間浸した後、それを水中において上下させて、溶解したインキの全部を確実に除去する。標本を取出し、したたり落して乾燥する。乾燥後、試験シートの浸漬した半分および浸漬しない半分の画像の濃度をマクベス512デンストメーターにより読む。これらのデンストメーターの読みの差を水堅牢性と呼び、そして1分の浸漬から得られる光濃度の損失として記録する。

#### カール試験

試験シートを湿潤させそして乾燥させたとき、試験シートがカールする程度を測定するために、

(9)

ル高さを得る。これらの高さの測定値を、曲率に変換し、m<sup>-1</sup>の単位で表わす。

#### 実施例1

2500重量部の脱イオン水中に1000重量部のナルコ(Nalco)8674樹脂(ナルコ・コーポレーションの製品)および1000重量部のみょうばんを溶解することにより調製した溶液で、モイストライト(Moistrite)X-02ゼログラおよびオフセット紙〔ザ・メッド・コーポレーション(The Mead Corporation)の製品〕をサイズプレスにおいて処理した。この溶液を紙の両側に乾燥基準で8.6g/m<sup>2</sup>の合計量で適用した。試験シートの記録性質を上記概説したようにして評価する。下表1において、試験シートの記録性質を同一種類の未処理シートの性質と比較する。表示(W)および(F)は、試験シートのそれぞれ長網(wire)側およびフェルト(felt)側を示す。下表1の結果が示すように、光学濃度、水堅牢性、オフセット(offsetting)、フェザリングおよびカールの各々は本発明の記録表面を用いて改良さ

(10)

ブリストウ試験機を用いる試験を開発した。試験シートを50%の相対湿度の室内で給湿する。次いで、シートを機械方向に幅51mm、長さ280mmのストリップに切る。各ストリップをブリストウ試験機の車にテープで止め、ヘッドボックスのヘリからの車の内側のヘリを2mmにする。ヘッドボックス内の40μmのインキを用い、ブリストウ試験機を概ね10g/m<sup>2</sup>のインキをストリップに適用する速度に設定する。インキが適用されるとすぐに、ストリップを車から取出し、29mmの切片に時計回りに切り、各試験片の寸法が51×29mmになるようにする。インキの軌跡は一方のヘリから2mmであり、そして他方のヘリから31mmである。試験片(各軌跡について5片)を乾燥するとき自由にカールさせる。概ね30分後、各試験片の2mmのヘリに重りを置き、そして最初のヘリより上の他方のヘリの高さを、両方のかどを測定しかつ平均するかにより、測定することによつて、カールを測定する。紙のカールした片からの5つの平均した読みを平均して最終的なカー

(11)

れる。

(12)

表 1

	未処理		処理	
	W	F	W	F
光学濃度	1.14	1.10	1.26	1.16
水堅牢性 (経時1分の浸漬からの 光学濃度の損失)	0.59	0.42	0.04	0
オフセット (インキの滲き通しがな くなるまでの秒)	4	10	2	3
フエザリング (軌跡直線の周囲の増加 %)	213	182	119	55
カール (ロ-1)	67	53	8	1

(39)

## 実施例3

表3に示す量で脱イオン水中にギ酸カルシウムおよびキャット・ブロック (CAT FNOC) C [カルゴン (Calon) コーポレーションの製品] を溶解することにより調製した水溶液で、未サイズのボンド紙のシートの両側を実験室用サイズプレスにおいて処理し、そしてシートの記録性質を比較した。結果表3に示す。この表3から明らかなように、塩および陽イオン樹脂の組み合わせで処理した試験シートは、高い光学濃度、減少したフエザリング、すぐれた水堅牢性および低いカールを示す。比較すると、陽イオン樹脂単独の使用はすぐれた水堅牢性、減少したフエザリングおよびカールを有するが、光学濃度に比較的劣った記録シートを提供する。塩単独で処理した試験シートは、減少した水堅牢性および高いフエザリングを示す。

(40)

## 実施例2

500部の脱イオン水中に200部のナルコ (Nalco) 8674樹脂および100部のギ酸カルシウムを溶解することによつて調製した溶液で、無サイズ紙のベースシートの両側を実験室内サイズプレスにおいて処理し、乾燥した。処理シートおよびそれ以外は同一の未処理シートの記録シートの性質を表2に示す。これらの結果が示すように、非常に吸収性のベースシート、例えば、そうでなければ非常に劣った画像濃度、透き通し、および高いフエザリングを示す、無サイズ紙を本発明において効果的に使用できる。

表 2

	未処理	処理
光学濃度	1.06	1.29
透き通し	0.28	0.15
水堅牢性 (1分の浸漬からの 光学濃度の損失)	0.36	0
フエザリング (軌跡直線 の周囲の増加、%)	310	62

(41)

表 3

## 記 録 特 性

試料	ギ酸カ ルシウム	キヤット・ フロツク	水	ギ酸カ ルシウム	キヤット・ フロツク	光学 濃度	オフセット (インキの 裏移りな しまでの 秒)	水堅牢性 (1分の浸 漬からの 光学濃度 の減少)	フエザリング (軌跡線の 周囲の増加 %)	カール ( $m^{-1}$ )
	(部)	(部)	(部)	( $g/m^2$ )	( $g/m^2$ )					
A	—	—	—	0	0	1.13	4	0.42	174	67
B	50	0	950	1.3	0	1.19	2.5	0.06	102	32
C	100	0	900	2.6	0	1.27	4.5	0.05	122	31
D	0	341	659	0	5.7	1.04	4	0	31	12
E	50	227	732	1.5	3.0	1.25	5	0	30	30

(42)

## 実施例 4

下表 4 に示す溶液を用いて未サイズのボンド紙のシートの両側を実験室用サイズプレスにおいて処理し、そしてそれらの記録性質を比較した。記録表面上に塩単独を用いて調製したシートは、減少した水堅牢性および劣ったフエザリングを提供する。光学濃度も低い塩濃度において不満足である。樹脂単独の使用は、高いオフセットおよび比較的劣った光学濃度を示す記録シートを生ずる。本発明による樹脂および塩の組み合わせの使用は、きわめてすぐれた画像濃度および水堅牢性および満足すべきオフセットを提供する。カールも塩または樹脂の単独を用いるときよりも低いレベルに減少する。

(43)

表 4

## 記 録 特 性

実施例	ギ酸カルシウム	ワルコフイツクス*	水	ギ酸カルシウム	ワルコフイツクス*	光学濃度	オフセット(インキの裏移りなしまでの秒)	水堅牢性(1分の浸漬からの光学濃度の減少)	フェザリング(軌跡線の周囲の増加%)	カール(m <sup>-1</sup> )
	(部)	(部)	(部)	(g/m <sup>2</sup> )	(g/m <sup>2</sup> )					
A	...	...	...	0	0	1.13	4	0.42	17.4	6.7
B	5.0	...	9.50	1.3	0	1.19	2.5	0.06	10.2	3.2
C	10.0	...	9.00	2.6	0	1.27	4.5	0.05	12.2	3.1
D	...	25.5	7.54	0	3.30	1.15	10	0	5.6	2.9
E	7.5	14.34	7.81	1.45	1.45	1.29	5	0	4.6	2.1
F	15.0	28.68	5.63	3.05	3.05	1.36	5	0	4.6	2.3

\* サン・ケミカル・コーポレーション(Sun Chemical Corp)の製品。

40

## 実施例5

ポリエチレンテレフタレート(トランスベアレンシー)のシートをアルコールで洗浄し、そしてコロナ放電処理することにより、透明な記録シートを調製した。次いで、このシートを20部のナルコ(Nalco) 8674導電性樹脂、20部のギ酸カルシウムおよび20部のウイトコ(Witco) 216樹脂〔ウイトコ・ケミカル・カンパニー(Witco Chemical Co.)〕および残部の水から成る被覆組成物で被覆した。このシートを乾燥し、そして前述のようにインキ噴射用インキで噴霧した。インキは未処理シート上で乾燥するときビーズとなるが、処理シート上ではそのようにならない。

## 実施例6

20部のゼラチンおよび80部のバリタを含有する組成物の100部に7重量部のワルコフィックス(Warcofix) 808陽イオンポリマー(サン・ケミカル・コーポレーションの製品)および3部のアルミニウムクロロハイドレートを加えることによつて調製した被覆組成物で、内部的にサ

イズしたボンド紙の原料の1つの銅を被覆することにより、本発明に従う被覆紙を調製した。この組成物を使用して20%の固形分を含有する水性スラリーを調製し、これを8.2g/m<sup>2</sup>の被覆重量で原料を被覆した。比較のため、20部のゼラチンおよび80部のバリタを含有するが、陽イオンポリマーまたはアルミニウムクロロハイドレート含有しない被覆組成物を用いて被覆された紙を調製した。この組成物を乾燥被覆重量7.9g/m<sup>2</sup>で20%の固形分を含有する水性スラリーとして適用した。各紙を水性黒色直接色素のインキ噴射用インキで12g/m<sup>2</sup>の量で噴霧した。2シートの記録特性を下表5に示す。

表 5

	被覆重量	光学濃度	水堅牢性
本発明	8.2 g/m <sup>2</sup>	1.27	0
比 較	7.9 g/m <sup>2</sup>	1.27	0.118

表5中の結果が示すように、ゼラチン-バリタ

45

46

の被膜はすぐれたインキ噴射記録濃度を提供する。陽イオンポリマーおよび塩は、この記録性質を減少せず、そして水堅牢性を有意に改良する。

#### 実施例 7


本発明に従い、10部のポリビニルアルコール〔エルパノール (Eloanol 71-30、デニボン社の製品) および90部のバリタを含有する組成物の100部に、15部のワルコフィックス (Warcofix) 808 および5部のアルミニウムクロロハイドレートを追加することにより調製した被覆組成物を、内部的にサイズしたボンド紙原料の1つの側に適用することにより、被覆された記録シートを調製した。被膜を20%の固形分を含有する水性スラリーとして11.7g/m<sup>2</sup>の乾燥被覆重量で適用した。比較のため、ワルコフィックス808 およびアルミニウムクロロハイドレートを排除した同一組成物を原料に8.5g/m<sup>2</sup>の被覆重量で適用した。2シートの記録性質を表6に示す。

表 6

	被覆重量	光学濃度	水堅牢性
本発明	11.7g/m <sup>2</sup>	1.24	0
比較	8.5g/m <sup>2</sup>	1.12	0.62

表6における結果が示すように、PVA-バリタの被膜において、陽イオンポリマーおよび塩は光学濃度および水堅牢性の双方を改良する。表5の結果と比較すると明らかなように、陽イオンポリマーおよび塩を使用して、高価でない被膜、例えば、PVA-バリタの記録性質をより高価なゼラチン-バリタ紙の記録性質に近づくレベルに改良することができる。

特許出願人 ザ・ミード・コーポレーション


代理人 弁理士 湯 浅 恭 三   
(外5名)

(47)

(48)

#### 手 続 補 正 書

昭和 60 年 7 月 10 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿 

#### 1. 事件の表示

昭和 60 年特許願第 96557 号

#### 2. 発明の名称

二成分の陽イオン記録表面を有するインキ噴射記録シート

#### 3. 補正をする者


事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 ザ・ミード・コーポレーション

#### 4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル206号室(電話 270-6641-6)

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三 

#### 5. 補正の対象

タイプした明細書

#### 6. 補正の内容

別紙の通り(なお、内容には変更なし)

